



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDG. AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM
PATENTCHRIFT

Veröffentlicht am 16. April 1946



Gesuch eingereicht: 28. Juli 1944, 20 Uhr. — Patent eingetragen: 15. Dezember 1945.

HAUPTPATENT

CIBA Aktiengesellschaft, Basel (Schweiz).

Schaumisoliermasse auf Kunstharzbasis.

Poröse Massen auf Kunstharzbasis sind schon für verschiedene Zwecke vorgeschlagen worden. Als Isolierstoffe für Kälte, Wärme oder Schall werden beispielsweise Schaummassen von sehr geringem Raumgewicht ($D = \text{etwa } 0,01-0,1$) auf der Basis von Phenol- und insbesondere von Harnstoffharzen verwendet. Diese Massen besitzen den Nachteil einer zu geringen mechanischen Festigkeit, mangelnder Volumbeständigkeit und einer noch zu geringen Wasserbeständigkeit. Für Wärmeisolierungen, wie Isolierungen von Dampfleitungen, ist ihre mangelnde Wärmebeständigkeit störend.

Es wurde nun gefunden, daß diese Mängel durch Verwendung der an sich bekannten Melaminharze an Stelle der Phenol- oder Harnstoffharze behoben werden können. Die neuen Schaummassen besitzen, entsprechend den Eigenschaften der Melaminharze, verbesserte Beständigkeit gegenüber heißem Wasser und erhöhte Wärmebeständigkeit. Die Melaminharz-Schaummassen zeigen gegenüber den bisher bekannten Schaummassen noch weitere Vorzüge, die für ihre Verwendbarkeit in der Isoliertechnik von großer Bedeutung sind und durchaus nicht zu erwarten waren:

1. Die Volumenbeständigkeit verbessert sich wesentlich; das Wachsen und Schwinden des Schaummaterials bei wechselnder Luftfeuchtigkeit geht auf ungefähr die Hälfte des Wertes zurück, den die Harnstoff-Schaummassen aufweisen.

2. Die Wasserdampfabsorption bei wechselnder Luftfeuchtigkeit ist nur noch ungefähr halb so groß wie diejenige der Harnstoff-Schaummassen.

3. Die mechanische Festigkeit steigt auf den doppelten bis mehrfachen Wert derjenigen der Harnstoff-Schaummassen.

4. Die Wasserbeständigkeit ist ebenfalls erheblich verbessert; in kochendem Wasser tritt kein Erweichen des Materials mehr auf und eine Deformierung beim Wiedertrocknen unterbleibt.

Diese überraschende Verbesserung der Schaummassen ermöglicht es also, die Anwendungsgebiete der bekannten Harnstoff-Schaummassen wesentlich besser zu erschließen.

Die Herstellung der Melaminharz-Schaummassen kann nach den verschiedensten an sich bekannten Methoden erfolgen, von denen das Verschäumen von wässrigen oder wässrig-

alkoholischen Melaminharzlösungen, welche vorteilhaft Härtungsmittel und/oder Schaummittel enthalten, besonders geeignet ist. Es gelingt damit auch leicht, Schäume von sehr geringen Dichten, z. B. von 0,03—0,015 herzustellen.

Als Melaminharze kommen vor allem die in der französischen Patentschrift Nr. 811804 beschriebenen Harze in Frage, als Härtungsmittel saure Substanzen und als Schaummittel oberflächenaktive natürliche oder synthetische Substanzen, welche ähnlich wie Saponin mit Wasser stabile Schäume liefern.

Die Herstellung der Schäume gestaltet sich am einfachsten in der Weise, daß eine wässrige oder wässrig-alkoholische Melaminharzlösung in Gegenwart von Härtungsmittel und Schaummittel, z. B. mittels schnelllaufender Rührer, verschäumt wird. Dabei vergrößert sich durch das Einrühren von Luft oder von Gas das Volumen der Lösung auf das Vielfache, z. B. auf das 40fache des Volumens der wässrigen Lösung. Das Verschäumen kann aber auch nach andern Methoden erfolgen. Der Schaum wird in Formen gefüllt, stehen gelassen, nachgetrocknet und gewünschtenfalls nachgehärtet. Um Ribbildungen zu vermeiden, muß das Trocknen in zweckmäßiger Weise erfolgen. Man trocknet beispielsweise langsam oder unter Anwendung einer feuchten Atmosphäre, damit die innern Partien das Wasser abgeben können, bevor die äußern so schwinden, daß Risse entstehen. Man erhält weiße, äußerst leichte, aber im Verhältnis zu ihrer Dichte mechanisch überraschend feste Schaummassen. Sie können, wenn erwünscht, im Ver-

laufe ihrer Herstellung oder nachträglich gefärbt werden. Ebenso können gewünschtenfalls Füllstoffe verschiedenster Art zugesetzt werden, z. B. Korkmehl oder -gries, Glasfasern, Papierpülpe, Asbestfasern oder Diatomeenerde. Die erfindungsgemäßen Schaummassen können für Isolierzwecke in der Bauindustrie, als Wärmeisolierung, als Isolierung für Kühlschränke, Kühlhäuser usw., als Schallisolierung für Deckenverkleidungen und dergleichen Verwendung finden.

Die folgenden Ausführungen zeigen die wichtigsten Eigenschaften der neuen Schaummassen im Vergleich zu den bekannten Schaummassen auf Harnstoffharzbasis.

Für einen Isolierwerkstoff ist sein Verhalten gegenüber der wechselnden Luftfeuchtigkeit von sehr großer Wichtigkeit, da dieses Verhalten für allfällige Spalten- und Ribbildung durch zu großes Wachsen und Schwinden sowie für eine allfällige Verschlechterung der Isolationswirkung durch übergroße Absorption der Luftfeuchtigkeit verantwortlich ist. Um diese Verhältnisse darzulegen, wurden die Vergleichsmaterialien, Schaummasse auf Harnstoff- und Melaminharzbasis, in Form von Platten von etwa 1—2 cm Dicke je 24 Stunden bei Zimmertemperatur abwechselungsweise einer Luftatmosphäre von 100% Feuchtigkeit und einer solchen von 10% Feuchtigkeit ausgesetzt. In den folgenden Tabellen A und B sind die Ergebnisse für Harnstoffharz-Schaummasse (D = 0,015) und Melaminharz-Schaummassen (D = 0,016 und D = 0,023) zusammengestellt:

A. Volumbeständigkeit
(Wachsen und Schwinden in Prozenten der ursprünglichen Länge)

		Harnstoffharzschaum		Melaminharzschaum	
		Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
Luftfeuchtigkeit je 24 Stunden bei	100%	+ 0,285%	—	+ 0,42%	+ 0,55%
	10%	— 1,23%	— 0,76%	— 0,83%	— 0,83%
	100%	+ 1,73%	+ 1,725%	+ 0,84%	+ 0,78%
45	10%	— 1,70%	— 1,41%	— 0,83%	— 0,66%
	100%	+ 1,73%	+ 1,44%	+ 0,84%	+ 0,67%
	10%	—	— 2,07%	—	— 0,77%
mittlere Längenänderung (ohne 1. Wert)		1,6%	1,66%	0,83%	0,74%

B. Wasserdampfabsorption

(Gewichtsänderungen durch Wasseraufnahme und -abgabe in Prozenten des ursprünglichen Gewichtes)

	Harnstoffharzschaum		Melaminharzschaum	
	Probe 1	Probe 2	Probe 1	Probe 2
Luftfeuchtigkeit je 24 Stunden bei 100 %	+ 2,35 %	—	+ 3,5 %	+ 3,0 %
10 %	— 4,90 %	— 2,15 %	— 3,8 %	— 3,9 %
100 %	+ 7,35 %	+ 5,45 %	+ 3,5 %	+ 3,85 %
10 %	— 7,45 %	— 5,20 %	— 3,83 %	— 3,5 %
100 %	+ 6,80 %	+ 6,80 %	—	+ 3,4 %
10 %	—	— 7,35 %	—	— 3,6 %
100 %	—	—	—	+ 3,2 %
mittlere Gewichtsänderung (ohne 1. Wert)	6,62 %	6,21 %	3,71 %	3,57 %

Für die Brauchbarkeit eines Isolierstoffes ist ferner seine mechanische Festigkeit von entscheidender Bedeutung. Die Ergebnisse der vergleichenden Prüfung von Harnstoffharz- und Melaminharzschaum sind in der nachfolgenden Tabelle C enthalten:

C. Mechanische Festigkeit

(Druckfestigkeit in kg/cm²)

	Dichte	Schaummasse getrocknet bei	Harnstoffharzschaum	Melaminharzschaum
	0,012	60°	—	0,514 kg/cm ²
	0,015	20°	0,404 kg/cm ²	—
	0,016	100°	0,484 „	—
	0,016	20°	—	0,970 „
	0,019	20°	—	0,900 „
	0,020	100°	—	1,200 „
	0,032	20°	—	1,450 „
	0,032	50°	—	1,740 „
	0,038	20°	0,810 „	—
	0,041	150°	1,320 „	—
	0,042	100°	—	4,920 „
	0,044	20°	—	3,090 „
	0,055	20°	1,110 „	—
	0,055	150°	2,200 „	—
	0,057	20°	—	3,730 „
	0,077	20°	—	8,230 „

Die Melaminharzschäume besitzen also bei vergleichbarer Dichte ungefähr die doppelte Druckfestigkeit der Harnstoffharzschäume.

D. Beständigkeit gegenüber kochendem Wasser

Wird Harnstoffharzschaum 10 Minuten lang in kochendem Wasser behandelt, so saugt er sich mit Wasser völlig voll. Die

Gewichtszunahme beträgt ungefähr 4500 %. Beim nachfolgenden Trocknen tritt dann erhebliche Deformierung ein. Bei gleicher Behandlung mit kochendem Wasser zeigt der Melaminharzschaum eine Gewichtszunahme von nur ungefähr 1000—1600 %. Beim Trocknen bleibt er praktisch unverändert; eine Deformierung findet hier unerwarteterweise nicht statt.

Es sind bereits poröse Gele auf der Basis von Melaminharzen bekannt, welche aber eine Dichte von 0,300—0,500 aufweisen und sich daher für den hier beschriebenen Zweck als Isoliermaterial nicht eignen.

Beispiel:

110 Gewichtsteile Melaminharz werden in 220 Volumteilen lauwarmem Wasser gelöst, und die Lösung wird wieder auf 25° abgekühlt. Gegebenenfalls wird mit Ameisensäure gegen Lakmus neutral gestellt.

Eine zweite Lösung wird hergestellt durch Eintragen von 1,1 Gewichtsteilen des Natrium-disulfonates des N-Benzyl- μ -heptadecyl-benzimidazols in 88 Volumteilen Wasser. Man kann aber auch ein anderes Schaummittel, z. B. 2 Gewichtsteile einer butylierten Naphthalinsulfonsäure oder ihres Natriumsalzes, verwenden. Unmittelbar vor Gebrauch werden zu dieser Lösung 2,2 Volumteile 85%iger Ameisensäure zugefügt. Statt Ameisensäure können auch andere Säuren angewendet werden.

Die zweite Lösung wird unter gutem Rühren in die Harzlösung eingegossen, und das Gemisch während 2—5 Minuten mit einem raschlaufenden Rührwerk mit Drahtschaumschläger zu Schaum geschlagen. Nach dieser Zeit ist der Schaum ziemlich fest, homogen und kann in Formen gebracht werden. Die Masse bleibt einige Stunden oder über Nacht sich selbst überlassen, wobei sie erstarrt. Dann wird sie aus der Form genommen und während längerer Zeit bei Raumtemperatur an der Luft trocknen gelassen.

Man erhält Schaummassen der in der Beschreibung erwähnten Eigenschaften, deren Dichte sich leicht durch die Konzentration, Temperatur und eventuelle Zusätze der Lösung sowie durch die Dauer des Verschäumens und die Art der Schaumapparatur kontrollieren läßt.

Nachträgliches Behandeln der Formstücke bei erhöhten Temperaturen, z. B. 40—150°

oder darüber, verbessert die mechanische Festigkeit der Masse noch erheblich.

Das in diesem Beispiel verwendete Melaminharz wird hergestellt, indem man 3 Mol Formaldehyd auf 1 Mol Melamin bei einem $pH = 8,5-9$ und bei Siedetemperatur einwirken läßt, bis eine abgekühlte Probe beim Verdünnen mit 2—5 Volumen Wasser eine Fällung gibt, worauf die Lösung, gewünschtenfalls im Vakuum, getrocknet wird. Natürlich kann man auch die frisch hergestellte Kondensationslösung direkt oder nach Einstellung auf die gewünschte Konzentration verwenden.

PATENTANSPRUCH I:

Verfahren zur Herstellung von Schaumisoliermassen auf Kunstharzbasis, dadurch gekennzeichnet, daß man Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Lösung verschäumt und trocknet.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man in wässriger Lösung verschäumt.

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man in wässrig-alkoholischer Lösung verschäumt.

3. Verfahren nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verschäumung in Gegenwart eines Schaummittels vornimmt.

4. Verfahren nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Härtungsmittel mitverwendet.

5. Verfahren nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das erhaltene Produkt nachhärtet.

PATENTANSPRUCH II:

Schaumisoliermasse, hergestellt nach Patentanspruch I und den Unteransprüchen 1 bis 5.

CIBA Aktiengesellschaft.